

## POROUS FILM

Patent Number: JP9235399

Publication date: 1997-09-09

Inventor(s): IIMURA MITSUO; TAKAHATA EIJI

Applicant(s): NITTO DENKO CORP

Requested Patent:  JP9235399

Application Number: JP19960039820 19960227

Priority Number(s):

IPC Classification: C08J9/00

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a porous film, comprising a specific ultrahigh-molecular weight polyethylene, capable of maintaining characteristics essential to the resin, suppressing the heat shrinkage and readily producing a membrane filter, excellent in dimensional stability without causing strain, etc., and useful as a filter for removing microorganisms for medical uses, sterilizing bags, etc.

**SOLUTION:** This porous film comprises an ultrahigh-molecular weight polyethylene cross-linked by irradiation, etc., of electron beams (e.g. the one having  $\geq 500000$  molecular weight and  $\geq 5.1 \text{ dl/g}$  intrinsic viscosity measured in decalin at 135 deg.C) so as to provide 30-70% gel fraction. The porous film is prepared so as to afford, e.g. 10-500 $\mu\text{m}$  film thickness, 40-90% porosity and 0.01-10 $\mu\text{m}$  average pore diameter of many pores therein. The film is obtained by sandwiching, e.g. powder of the ultrahigh-molecular weight polyethylene with a hot press and sintering the powder or filling the powder in a metallic mold, sintering a porous material, then forming the porous material into a filmy shape by cutting, affording a porous film and cross-linking the resultant porous film to a prescribed gel fraction.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235399

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl.  
C 0 8 J 9/00  
// C 0 8 L 23:04

識別記号 CES

府内整理番号 F I  
C 0 8 J 9/00

C E S Z

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-39820

(22)出願日 平成8年(1996)2月27日

(71)出願人 000003964

日東电工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 飯村 満男

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
电工株式会社内

(72)発明者 高畠 榮治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
电工株式会社内

(74)代理人 弁理士 西藤 征彦

(54)【発明の名称】 多孔質フィルム

(57)【要約】

【課題】高温における熱収縮が殆ど生じず、しかも超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムの特性を殆どそのまま維持される多孔質フィルムを提供する。

【解決手段】超高分子量ポリエチレンからなる多孔質フィルムであって、上記多孔質フィルムがゲル分率30～70%となるよう架橋して、多孔質フィルムを構成した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超高分子量ポリエチレンからなる多孔質フィルムであって、上記多孔質フィルムが、ゲル分率30～70%となるよう架橋されているものであることを特徴とする多孔質フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、メンブレンフィルタや、蒸気滅菌袋等に用いられる超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、多孔質フィルムを用いてメンブレンフィルタを製造する方法としては、多孔質フィルムを加熱しながら一定間隔で折り曲げてフィルタとする方法や、多孔質フィルムを一定形状の支持体に熱融着してフィルタとする方法が知られている。また、医療用の除菌フィルタや滅菌袋に用いられる多孔質フィルムは、120～130°Cで加熱滅菌して用いられることが多い。このように、多孔質フィルムを用いてメンブレンフィルタ、除菌フィルタ、滅菌袋等を製造する場合、その製造工程において、多孔質フィルムに対し加熱処理を施すことが多い。しかし、上記加熱処理によって、多孔質フィルムに寸法変化や特性変化が生起するため問題となっている。特に、上記寸法変化は、メンブレンフィルタ製造工程における熱融着時の不具合等を発生させるという問題がある。

【0003】そこで、上記寸法変化や特性変化を抑制する方法として、例えばつぎのような製造法が提案されている。すなわち、多孔質ポリオレフィンをその臨界収縮率の少なくとも95%まで収縮させ、高温における収縮率が4%以下となるようにする方法（特開平5-239246号公報）が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法では、多孔質ポリオレフィンフィルムを延伸させた後、融点を超えない温度で自由に収縮させていため、多孔質ポリオレフィンが有する孔も収縮して通気量が低下する。したがって、蒸気通気量が減少し、滅菌効果が低下するという問題が生じる。

【0005】また、熱による収縮の作業は困難と不均一性を伴うものであるにもかかわらず、上記の方法では自由に収縮させており、収縮がどの方向にも均等に生起するのではないかため、フィルムに歪みが生じやすいという問題もある。

【0006】この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、それ自身の特性が殆どそのまま維持されており、しかも熱による収縮や特性変化が抑制された多孔質フィルムの提供をその目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するた

め、この発明の多孔質フィルムは、超高分子量ポリエチレンからなる多孔質フィルムであって、上記多孔質フィルムが、ゲル分率30～70%となるよう架橋されているものであるという構成をとる。

【0008】すなわち、本発明者らは、高温における熱収縮が殆ど生じず、しかもフィルム自身の特性が殆どそのまま維持される多孔質フィルムについて、一連の研究を重ねた。その研究の過程で、超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムに架橋を施せば熱収縮を抑制できるのではないかと想起した。そこで、これを中心に、さらに研究を重ねた結果、ゲル分率が30～70%となるよう架橋することにより、所期の目的を達成しうることを見いだし、この発明に到達した。

【0009】ここで、この発明における「超高分子量ポリエチレン」とは、分子量が50万以上（粘度法による測定値）のもののことであり、通常のポリエチレン（分子量約10万以下）と区別して用いている。

## 【0010】

【発明の実施の形態】つぎに、この発明の実施の形態について説明する。

【0011】この発明の多孔質フィルムは、超高分子量ポリエチレンの多孔質フィルムを架橋することにより得ることができる。

【0012】上記超高分子量ポリエチレンは、すでに述べたように、分子量50万以上のポリエチレンである。そして、この発明で用いる場合、固有粘度（135°Cのデカリン中で測定）は5.1dl/g以上のものが好適である。

【0013】上記超高分子量ポリエチレンを用い、この発明に用いる超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムを得るには、例えば上記超高分子量ポリエチレン粉末を熱プレスで挿んで焼結する方法や、上記超高分子量ポリエチレン粉末を金型に充填し焼結して多孔質体を得たのち、切削によりフィルム状に成形する方法等が用いられる。

【0014】つぎに、超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムをゲル分率30～70%となるよう架橋する。これにより、目的とする多孔質フィルムを得ることができる。

【0015】上記のようにゲル分率を限定したのは、つぎの理由による。すなわち、70%を超えるとフィルムの可撓性が乏しくなり、一方、30%未満であると熱収縮率が大きくなってしまい、いずれも実用性が低下するからである。なお、ゲル分率は以下のようにして測定する。すなわち、まず多孔質フィルムの試験片の重量( $W_1$ )を測定する。ついで、この多孔質フィルムの試験片を160°Cのデカリン中で24時間溶解し、その後150°Cで3時間乾燥させ、デカリンを除去する。そして、その残留物の重量( $W_2$ )を測定し、下記の式に基づいてゲル分率を算出する。これを試験片5点について行い、そ

の平均値を求める。

【0016】

$$【数1】\text{ゲル分率}(\%) = (W_2 / W_1) \times 100$$

【0017】ここで、上記超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムを架橋させる方法としては、電子線照射あるいは化学的架橋等が用いられる。なかでも、電子線照射による方法が好適である。すなわち、化学的架橋は架橋剤を添加することが多く、医療用の除菌フィルタ等では後に架橋剤が多孔質フィルムの表面に移動して、架橋による汚染を生じるおそれがある。したがって、電子線照射によって架橋するほうが、このような汚染の心配がなく望ましい。なお、ゲル分率が前記範囲となるよう架橋するには、電子線照射の照射量を1~200kGyの範囲で行うことが好ましい。

【0018】このようにして得られた多孔質フィルムは、ゲル分率が30~70%となるよう架橋されているため、高温加熱下における加熱収縮率が低減されており、しかも多孔質フィルム本来の諸特性がほとんどそのまま維持されるという特長を備えている。

【0019】なお、上記多孔質フィルムの加熱収縮率は、120°Cの加熱において、縦方向10%以下、横方向5%以下に設定されていることが好ましい。すなわち、上記範囲に設定されていないと、フィルムの加熱後の諸特性の維持（特に寸法安定性）を確保しにくいからである。

【0020】そして、上記多孔質フィルムの厚みは、通常10~500μm、気孔率は、通常40~90%に設定される。

【0021】また、上記多孔質フィルムが有する多孔の平均孔径は、0.01~10μmであることが好ましい。より好ましくは0.05~0.5μmである。平均孔径をこの範囲に設定することにより医療用の除菌フィルタや滅菌袋として用いた場合、除菌効果が優れたものとなり、一方、メンブレンフィルタとして用いた場合は、補集効率が優れたものとなる。

【0022】また、上記多孔質フィルムの通気度は、フィルムの用途に応じて適宜に設定されるが、通常1~1000sec/100mlに設定される。より好ましくは10~500sec/100mlである。

【0023】そして、上記多孔質フィルムのエタノールバブルポイントは、0.5~5kg/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。より好ましくは1~5kg/cm<sup>2</sup>である。

【0024】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0025】

【実施例1】分子量300万、固有粘度18.7d1/gの超高分子量ポリエチレンを用い、公知の方法により、超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムを得た。そして、上記超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムに6

0kGyの電子線を照射して、ゲル分率が44%となるよう架橋し、目的とする多孔質フィルムを得た。

【0026】

【実施例2】分子量100万、固有粘度8.5d1/gの超高分子量ポリエチレンを用い、公知の方法により、超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムを得た。そして、上記超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムに200kGyの電子線を照射して、ゲル分率が52%となるよう架橋し、目的とする多孔質フィルムを得た。

【0027】

【実施例3、4】ゲル分率を35、70%となるよう架橋した。それ以外は実施例1と同様にして、多孔質フィルムを得た。

【0028】

【比較例】ゲル分率を20%となるよう架橋した。それ以外は実施例1と同様にして、多孔質フィルムを得た。

【0029】上記実施例および比較例で得た多孔質フィルムについて、諸特性を測定し、その結果を後記の表1~表5に示した。なお、表1~表5には多孔質フィルムを120°Cで1時間加熱し、これを室温まで冷却した後、その特性を測定して得たデータを併記する。さらに、多孔質フィルムを120°Cで1時間加熱した時の熱収縮率を表6に示した。

【0030】なお、上記諸特性は以下の方法に従って測定した。

【0031】〔ゲル分率〕前述の方法で測定した。

【0032】〔平均厚み〕面方向にばらついた任意の20箇所において、その箇所での厚みを測定し平均をとった。

【0033】〔気孔率〕多孔質フィルムの見掛けの比重(ρ)を測定し、超高分子量ポリエチレンの比重(0.935)を用いて、下記の式により算出する。

【0034】

$$【数2】\text{気孔率}(\%) = [(0.935 - \rho) / 0.935] \times 100$$

【0035】〔平均孔径〕ASTM E 1294に基づく自動孔径分布測定機を用いて測定した。

【0036】〔通気度〕JIS P 8117に準じて測定した。

【0037】〔エタノールバブルポイント〕JIS K 3832に準じて測定した。

【0038】〔粒子除去率〕超高分子量ポリエチレン多孔質フィルムを用いて、メンブランフィルタを作製した。そして、平均粒子径0.038μm、0.087μm、0.102μmおよび0.212μmのポリスチレンラテックス粒子（ダウケミカル社製）を水に分散させた。つぎに、その粒子を分散させた水中に、作製したメンブランフィルタを透過させ、その前後のポリスチレンラテックス粒子の濃度を紫外線分光光度計を用いて測定し、粒子除去率を算出した。なお、測定条件は、差圧1

$\text{kg/cm}^2$  で温度25°Cであった。  
【0039】

【表1】

		実施例 1	
		加熱前	加熱後
ゲル分率 (%)		44	44
平均厚み ( $\mu\text{m}$ )		40	41
気孔率 (%)		76	76
平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )		0.14	0.14
通気度 ( $\text{sec}/100\text{ml}$ )		95	95
エタノールバブルポイント ( $\text{kg/cm}^2$ )		2.00	2.00
粒子除去率 (%)	0.038 $\mu\text{m}$	35.0	35.5
	0.087 $\mu\text{m}$	95.0	94.0
	0.102 $\mu\text{m}$	99.2	99.3
	0.212 $\mu\text{m}$	—	—

【0040】

【表2】

		実施例 2	
		加熱前	加熱後
ゲル分率 (%)		52	52
平均厚み ( $\mu\text{m}$ )		40	41
気孔率 (%)		79	78
平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )		0.29	0.29
通気度 ( $\text{sec}/100\text{ml}$ )		41	42
エタノールバブルポイント ( $\text{kg/cm}^2$ )		1.00	1.00
粒子除去率 (%)	0.038 $\mu\text{m}$	—	—
	0.087 $\mu\text{m}$	10.5	10.6
	0.102 $\mu\text{m}$	63.0	63.0
	0.212 $\mu\text{m}$	95.8	96.0

【0041】

【表3】

		実施例3	
		加熱前	加熱後
ゲル分率(%)		35	35
平均厚み(μm)		40	40
気孔率(%)		75	74
平均孔径(μm)		0.14	0.14
通気度(sec/100ml)		95	94
エタノールバブルポイント(kg/cm <sup>2</sup> )		2.10	2.10
粒子除去率(%)	0.038 μm	36	36
	0.087 μm	95	95
	0.102 μm	99.1	99.0
	0.212 μm	—	—

【0042】  
【表4】

		実施例4	
		加熱前	加熱後
ゲル分率(%)		70	70
平均厚み(μm)		40	40
気孔率(%)		80	80
平均孔径(μm)		0.30	0.30
通気度(sec/100ml)		35	34
エタノールバブルポイント(kg/cm <sup>2</sup> )		1.00	1.00
粒子除去率(%)	0.038 μm	—	—
	0.087 μm	12.0	12.0
	0.102 μm	62.0	62.5
	0.212 μm	96.0	95.0

【0043】

【表5】

		比較例	
		加熱前	加熱後
ゲル分率(%)		20	20
平均厚み(μm)		40	40
気孔率(%)		75	65
平均孔径(μm)		0.14	0.12
通気度(sec/100ml)		95	83
エタノールバブルポイント(kg/cm <sup>2</sup> )		2.00	2.10
粒子除去率(%)	0.038 μm	35.0	33.0
	0.087 μm	94.0	93.0
	0.102 μm	99.0	98.0
	0.212 μm	—	—

【0044】

【表6】

		実施例				比較例
		1	2	3	4	
収加 縮熱 率	綫方向	10	7	10	6	15
	横方向	5	4	5	3	8

注) 単位は%である。

【0045】上記表1～表6の結果から、実施例の多孔質フィルムはいずれも、架橋を施すことにより、熱収縮による特性の変化がほとんどなく、かつ熱収縮率も小さいことがわかる。これに対して、比較例の多孔質フィルムは、気孔率や平均孔径や平均厚み等の諸特性が熱収縮によって大きく変化していることがわかる。

【0046】

【発明の効果】以上のように、この発明の多孔質フィルムは、ゲル分率が30～70%となるよう架橋されてい

るため、熱収縮が抑制されており、歪み等がなく寸法安定性に優れている。そして、本来の特性が維持されており、その特性が加熱後も殆どそのまま維持されている。このため、例えば、上記多孔質フィルムを用いてメンブランフィルタを製造するとき熱融着工程での不具合の発生を抑えることができる。また、この多孔質フィルムを用いた医療用の除菌フィルタや滅菌袋は、フィルタや滅菌袋を効果的に加熱滅菌することができる。